

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-104661

(43) 公開日 平成8年(1996)4月23日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C07C 63/06		9450-4H		
B01J 31/26	X			
C07B 41/08		7419-4H		
41/12		7419-4H		
43/06		7419-4H		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-241700	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成6年(1994)10月5日	(72) 発明者	野村 琴広 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	宮脇 崇 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 芳香族カルボン酸類の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 バラジウム-ホスフィン系触媒とアルカリ金属の炭酸塩類と3級アミン類及び／又は4級アンモニウム塩類の存在下、芳香族塩素化合物に一酸化炭素と水を反応させることを特徴とする芳香族カルボン酸類の製造方法。

【効果】 本発明によれば、バラジウム-ホスフィン系触媒にアルカリ金属の炭酸塩類と3級アミン類及び／又は4級アンモニウム塩類を共存させることにより、触媒活性を著しく向上せしめることができ、効率良く芳香族カルボン酸類を製造し得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】パラジウム-ホスフィン系触媒とアルカリ金属の炭酸塩類と3級アミン類及び／又は4級アンモニウム塩類の存在下、芳香族塩素化合物に一酸化炭素と水を反応させることを特徴とする芳香族カルボン酸類の製造方法。

【請求項2】パラジウム-ホスフィン系触媒とアルカリ金属の炭酸塩類と3級アミン類及び／又は4級アンモニウム塩類の存在下、芳香族塩素化合物に一酸化炭素と水とアルコール類を反応させることを特徴とする芳香族カルボン酸エステル類の製造方法。

【請求項3】パラジウム-ホスフィン系触媒とアルカリ金属の炭酸塩類と3級アミン類及び／又は4級アンモニウム塩類の存在下、芳香族塩素化合物に一酸化炭素と水とアンジュニア、一級アミン類及、二級アミン類から選ばれる少なくとも1種のアミン類を反応させることを特徴とする芳香族カルボン酸アミド類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、芳香族カルボン酸類の製造方法に関し、詳しくは芳香族塩素化合物に一酸化炭素と水を反応させることによる芳香族カルボン酸類の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】芳香族カルボン酸類は、医薬、農業等の原料として有用であり、塩基の共存下にパラジウム-ホスフィン系触媒を用いて、芳香族塩素化合物に一酸化炭素と水を反応させて製造することも良く知られている。

【0003】例えば、塩基として、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基又はトリエチルアミン、ピリジン、N-メチルピロリジン、N-メチルモルホリン等の有機塩基を用いる方法（特開昭64-47号公報）、水酸化カリウムを用いる方法（J. Chem. Soc., Chem. Commun., 611(1992)、酢酸ソーダを用いる方法（J. Am. Chem. Soc., 111, 8742(1989)）等が知られている。

【0004】しかしながら、これらの方法は触媒活性が充分ではなく、触媒当たりの芳香族カルボン酸類の生成量が低いという工業上の難点があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、かかる難点を解消すべく触媒系について鋭意検討を重ねた結果、塩基として、アルカリ金属の炭酸塩類と特定のアミン類とを併用すれば、触媒活性が向上して、触媒当たりの芳香族カルボン酸類の生成量が著しく向上することを見出すとともに、さらに種々の検討を加え本発明を完成した。

【0006】すなわち本発明は、塩基の共存下にパラジウム-ホスフィン系触媒を用いて、芳香族塩素化合物に

一酸化炭素と水を反応させて芳香族カルボン酸類を製造するに当たり、塩基としてアルカリ金属の炭酸塩類と3級アミン類及び／又は4級アンモニウム塩類を用いることを特徴とする工業的に優れた芳香族カルボン酸類の製造方法を提供するものである。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用される芳香族塩素化合物としては、芳香環に少なくとも1個の塩素原子が置換していれば良く、塩素原子の他に例えばアルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アシル基等が置換していても良い。アルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル等の炭素数1~10のアルキル基が挙げられる。

【0008】またハロアルキル基としては、例えばトリフルオロメチル、2-クロロエチル等のハロアルキル基が挙げられる。アルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、ペントキシ、シクロペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ等の炭素数1~10のアルコキシ基が挙げられる。

【0009】またアシル基としては、例えばアセチル、プロピオニル、ベンゾイル、トルイル等の全炭素数が1~10のアシル基が挙げられる。

【0010】より具体的な化合物としては、例えばクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、テトラクロロベンゼン、ペンタクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、クロロフルオルベンゼン、クロロジフルオルベンゼン、ジクロロフルオルベンゼン、クロロベンゾトリフルオリド、クロルトルエン、ジクロルトルエン、エチルクロロベンゼン、クロロキシレン、ジクロロキシレン、クロロアニソール、ジクロロアニソール、クロロジフェニルエーテル、クロロジメトキシベンゼン、クロロ-1,2-メチレンジオキシベンゼン、クロロアセトフェノン、クロロベンゾフェノン、クロロナフタレン、クロロアントラキノン等が挙げられる。

【0011】本発明は、パラジウム-ホスフィン系触媒を用いて、上記のような芳香族塩素化合物に一酸化炭素と水を反応させて芳香族カルボン酸類を製造するに当たり、塩基としてアルカリ金属の炭酸塩類と3級アミン類及び／又は4級アンモニウム塩類を共存させることを特徴とするものであるが、アルカリ金属の炭酸塩類としては、例えばナトリウム、カリウム等の炭酸塩、炭酸水素塩などが挙げられる。アルカリ金属の炭酸塩類は、芳香族塩素化合物に対して、通常0.1~1モル倍、好ましくは0.3~0.5モル倍使用される。通常は20~40%程度の水溶液として使用される。

【0012】また3級アミン類としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等の炭素数1~6のトリアルキルアミン、N,N'-ジメチル

ピペラジン、N,N'-ジエチルピペラジン、4-ジメチルアミノピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン(DBU)、N-メチルピロリジン、N-メチルモルホリン、トリエチレンジアミン、N-メチルイミダゾール、N-エチルイミダゾール等の複素環アミンなどが挙げられる。

【0013】また4級アンモニウム塩類としては、例えばテトラエチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムプロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

【0014】3級アミン類、4級アンモニウム塩類は、芳香族塩素化合物に対して、通常0.001～0.1モル倍、好ましくは0.01～0.05モル倍使用される。

【0015】また本発明で使用するパラジウム-ホスフィン系触媒は、パラジウム化合物とホスフィン類からなるものであり、かかるパラジウム化合物としては、例えば塩化パラジウム、酢酸パラジウム($\text{Pd}(\text{AcO})_2$)、パラジウムアセチルアセトナート($\text{Pd}(\text{acac})_2$)等が挙げられる。その使用量は、芳香族塩素化合物に対して、通常0.00001～0.1モル倍、好ましくは0.0001～0.005モル倍使用される。

【0016】ホスフィン類としては、例えばトリシクロヘキシルホスフィン($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{P}$)、ジシクロヘキシルホスフィノエタン、ジシクロヘキシルホスフィノプロパン等のシクロヘキシル基を有するホスフィン類が挙げられる。ホスフィン類の使用量は、芳香族塩素化合物に対して、通常0.00001～0.2モル倍、好ましくは0.0001～0.01モル倍使用される。

【0017】本発明においては、無溶媒下、溶媒下いずれでも実施し得る。溶媒としては、反応を阻害しないものであれば良く、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族系炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類などが挙げられる。溶媒を用いる場合、その量は芳香族塩素化合物に対して、通常1～5重量倍程度である。

【0018】水は、芳香族塩素化合物に対して、通常0.2～10モル倍、好ましくは3～5モル倍使用される。また水の代わりにあるいは水とともに、アルコール類もしくは一級アミン類、二級アミン類を存在させることにより、対応する芳香族カルボン酸エステル類、芳香族カルボン酸アミド類も製造し得る。ここで、アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール、デカノール等の炭素数1～10の脂肪族アルコール、フェノール、クレゾール、キシレノール、メトキシフェノール、ベンジルアルコールなどのが挙げられる。アルコール類を用いる場合は、芳香族塩素化合物に対して通常当モル倍以上使用される。

【0019】また、一級アミン類、二級アミン類としては、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジオクチルアミン、ジデシルアミン等の炭素数1～10のアルキル基を有する脂肪族アミン、ベンジルアミン、アニリン、低級アルキルアニリン、低級アルコキシアニリン等の芳香族アミン、ピロール、イミダゾール、アミノピリジン、アミノイミダゾール等の環状アミンなどが挙げられる。かかるアミン類を用いる場合は、芳香族塩素化合物に対して通常当モル倍以上使用される。

【0020】また一酸化炭素は、芳香族塩素化合物に対して、通常0.2モル倍以上、好ましくは0.4～10モル倍使用される。反応温度は、通常100～230℃、好ましくは130～200℃である。反応圧力は、通常1kg/cm²・G以上、好ましくは3～10kg/cm²・Gである。

【0021】

【発明の効果】かくして、芳香族塩素化合物から芳香族カルボン酸類が得られるが、本発明によれば、パラジウム-ホスフィン系触媒にアルカリ金属の炭酸塩類と3級アミン類及び/又は4級アンモニウム塩類を共存させることにより、触媒活性を著しく向上せしめることができ、効率良く芳香族カルボン酸類を製造し得る。

【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0023】実施例1

100mlのオートクレーブにクロロベンゼン 3.38g、 $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 7.1mg(0.031%)、トリエチルアミン 0.13g、40%炭酸カリウム水溶液 3.75gを入れ、系内を一酸化炭素で置換した後、5kg/cm²・Gに加圧した。次いで、攪拌下に180℃まで昇温して同温度で2.5時間攪拌を続けた。反応後室温まで冷却した後、水 20gとエーテル 20gを加えて水層を分離し、この水層にエーテル 20g、10%塩酸水をpHが2になるまで加えて抽出し、エーテル層を硫酸マグネシウムで乾燥、低沸分留去することにより、安息香酸1.01gを得た。TON(ターンオーバー数)は860であった。

【0024】実施例2～5、比較例1～5

100mlのオートクレーブにクロロベンゼン 3.38g、 $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 6.9mg、表1に示す無機塩基類の水溶液、3級アミン類、4級アンモニウム塩類等を入れ、系内を一酸化炭素で置換した後、5kg/cm²・Gに加圧した。次いで、攪拌下に180℃まで昇温して同温度で2.5時間攪拌を続けた。反応後室温まで冷却した後、エーテル 20g、10%塩酸水をpHが2になるまで加えて抽出し、エーテル層をガスクロマトグラフィーで分析した。結果を表1に示した。

【0025】

表1

例	無機塩基類		アミン、アンモニウム塩類		T O N	カルボン酸選択率
実施例2	40%K ₂ CO ₃	0.36モル倍 ^{*1}	Et ₃ N	4.4モル% ^{*1}	1000	97 %
実施例3	40%K ₂ CO ₃	0.36	Et ₃ NCl	1	967	98
実施例4	28%Na ₂ CO ₃	0.36	Et ₃ N	4.4	658	96
実施例5	25%KHCO ₃	0.5	Et ₃ NCl	1	802	99
比較例1	40%K ₂ CO ₃	0.36	—	—	446	99
比較例2	25%KHCO ₃	0.5	—	—	276	89
比較例3	—	—	Et ₃ N	4.4	0	0
比較例4	20%KOH	0.36	Et ₃ N	4.4	370	58
比較例5	20%KOH	0.36	—	—	283	53

*1: 対クロロベンゼン

【0026】実施例6~10

実施例2において、トリエチルアミンの代わりにトリエチレンジアミン (TED 4.4 モル%)、N,N'-ジメチルピペラジン (DMP 4.4 モル%)、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン (DBU 4.4 モル%)、4-ジメチルアミノピリジン

(DAP 4.4 モル%)、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド (BAC 1モル%)を用いる以外は実施例2に準拠して実施した。結果を表2に示した。

【0027】

表2

例	アミン、アンモニウム塩類	T O N	カルボン酸選択率
実施例6	TED	957	95 %
実施例7	DMP	971	95
実施例8	DBU	999	92
実施例9	DAP	865	97
実施例10	BAC	699	94

【0028】実施例11~13

実施例2において、PdCl₂(Cy₃)₂の代わりにPdCl₂(ジシクロヘキシルホスフィノエタン) (PdCl₂(DCPE))、Pd(acac)₂(Cy₃)₂、Pd(AcO)₂(Cy₃)₂をそれぞれ0.03モル%用い、

炭酸カリウムを表3に示す量使用する以外は実施例2に準拠して実施した。結果を表3に示した。

【0029】

表3

例	触媒	K ₂ CO ₃	T O N	カルボン酸選択率
実施例11	PdCl ₂ (DCPE)	1モル倍 ^{*1}	576	91 %
実施例12	Pd(acac) ₂ (Cy ₃) ₂	0.5	957	81
実施例13	Pd(AcO) ₂ (Cy ₃) ₂	0.5	348	92

*1: 対クロロベンゼン

【0030】実施例14~20

実施例2において、クロロベンゼンの代わりにo-クロロトルエン、2,4-ジクロロトルエン、m-クロロフルオロベンゼン、m-クロロアニソール、m-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、1-クロロナフタレンをそれぞれ30mmol用いる以外は実施例2に準拠して実施し、それ

した。なお、1,2,4-トリクロロベンゼンを用いた場合は3種のモノカルボン酸の異性体の合計値を示した。またm-クロロフルオロベンゼンを用いた場合はトリエチルアミンの代わりにテトラエチルアンモニウムクロライド (1mol%)を用いた。

【0031】

表4

例	芳香族塩素化合物	T O N	カルボン酸選択率
実施例14	o-クロロベンゼン	146	96 %
実施例15	2,4-ジクロロトルエン	408	86
実施例16	m-クロロフルオロベンゼン	781	91
実施例27	m-クロロアニソール	436	90
実施例28	m-ジクロロベンゼン	722	94
実施例29	1,2,4-トリクロロベンゼン	336	70
実施例20	1-クロロナフタレン	826	88

【0032】実施例21

実施例2において、40%炭酸カリウム水溶液 3.75gの代わりに、40%炭酸カリウム水溶液 3.75gとイソプロパノ

生 成 物	T O N	選択率
安息香酸	217	38 %
安息香酸イソプロピル	230	41

【0033】実施例22

実施例2において、トリエチルアミンの代わりにテトラエチルアンモニウムクロライド0.05gを用い、40%炭酸カリウム水溶液 3.75gの代わりに、40%炭酸カリウム水 10

生 成 物	T O N	選択率
安息香酸	251	61 %
N,N-ジ-n-ブチルベンズアミド	108	26

ール 1.8g を用いる以外は実施例2に準拠して実施した。結果は以下のとおりであった。

溶液 3.75gとジ-n-ブチルアミン 3.88gを用いる以外は実施例2に準拠して実施した。結果は以下のとおりであった。

【手続補正書】

【提出日】平成7年12月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項3】パラジウム-ホスフィン系触媒とアルカリ金属の炭酸塩類と3級アミン類及び／又は4級アンモニウム塩類の存在下、芳香族塩素化合物に一酸化炭素と水とアンモニア、一級アミン類及び二級アミン類から選ばれる少なくとも1種のアミン類を反応させることを特徴とする芳香族カルボン酸アミド類の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】ホスフィン類としては、例えばトリシクロヘキシルホスフィン(PCy₃)、ジシクロヘキシルホスフィノエタン、ジシクロヘキシルホスフィノプロパン等のシクロヘキシル基を有するホスフィン類が挙げられる。ホスフィン類の使用量は、芳香族塩素化合物に対して、通常0.00001～0.2モル倍、好ましくは0.0001～0.01モル倍使用される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】また、一級アミン類、二級アミン類としては、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジオクチルアミン、ジデシルアミン等の

炭素数1～10のアルキル基を有する脂肪族アミン、ベンジルアミン、アニリン、低級アルキルアニリン、低級アルコキシアニリン等の芳香族アミン、ピロール、イミダゾール、アミノピリジン、アミノイミダゾール等の環状アミンなどが挙げられる。かかるアミン類を用いる場合は、芳香族塩素化合物に対して通常当モル倍以上使用される。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】実施例1

100mlのオートクレーブにクロロベンゼン 3.38g、PdCl₂(PCy₃)₂ 7.1mg(0.03mol%)、トリエチルアミン 0.13g、40%炭酸カリウム水溶液 3.75gを入れ、系内を一酸化炭素で置換した後、5Kg/cm²・Gに加圧した。次いで、攪拌下に180℃まで昇温して同温度で2.5時間攪拌を続けた。反応後室温まで冷却した後、水20gとエーテル20gを加えて水層を分離し、この水層にエーテル20g、10%塩酸水をpHが2になるまで加えて抽出し、エーテル層を硫酸マグネシウムで乾燥、低沸分留去することにより、安息香酸1.01gを得た。TON(ターンオーバー数^{*})は860であった。

*2. ターンオーバー数：触媒当たりの芳香族カルボン酸類の生成量(mol/mol)

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】実施例2～5、比較例1～5

100mlのオートクレーブにクロロベンゼン 3.38g、PdCl₂(PCy₃)₂ 6.9mg、表1に示す無機塩基類の水溶液、3

級アミン類、4級アンモニウム塩類等を入れ、系内を一酸化炭素で置換した後、5Kg/cm²・Gに加圧した。次いで、攪拌下に180℃まで昇温して同温度で2.5時間攪拌を続けた。反応後室温まで冷却した後、エーテル20g、10%塩酸水をpHが2になるまで加えて抽出し、エーテル層をガスクロマトグラフィーで分析した。結果を表1に示した。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

表1

例	無機塩基類		アミン、アンモニウム塩類		T O N	カルボン酸選択率
実施例2	40%K ₂ CO ₃	0.36モル倍 ^{*1}	Et ₃ N	4.4モル% ^{*1}	1000	97%
実施例3	40%K ₂ CO ₃	0.36	Et ₄ NCl	1	967	98
実施例4	28%Na ₂ CO ₃	0.36	Et ₃ N	4.4	658	96
実施例5	25%KHCO ₃	0.5	Et ₄ NCl	1	802	99
比較例1	40%K ₂ CO ₃	0.36	—	—	446	99
比較例2	25%KHCO ₃	0.5	—	—	276	89
比較例3	—	—	Et ₃ N	4.4	0	0
比較例4	20%KOH	0.36	Et ₃ N	4.4	370	58
比較例5	20%KOH	0.36	—	—	283	53

*1: 対クロロベンゼン

*3. カルボン酸選択率: 全反応生成物量に対する芳香族カルボン酸類の生成量(mol%)

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】実施例11~13

実施例2において、PdCl₂(PCy₃)₂の代わりにPdCl₂(ジシクロヘキシルホスフィノエタン)(PdCl₂(DCPE))、Pd(acac)₃(PCy₃)₂、Pd(AcO)₂(PCy₃)₂をそれぞれ0.03モル%

用い、炭酸カリウムを表3に示す量使用する以外は実施例2に準拠して実施した。結果を表3に示した。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】

表3

例	触媒	K ₂ CO ₃	T O N	カルボン酸選択率
実施例11	PdCl ₂ (DCPE)	1モル倍 ^{*1}	576	91%
実施例12	Pd(acac) ₃ (PCy ₃) ₂	0.5	957	81
実施例13	Pd(AcO) ₂ (PCy ₃) ₂	0.5	348	92

*1: 対クロロベンゼン

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】

表4

例	芳香族塩素化合物	T O N	カルボン酸選択率
実施例14	o-クロロトルエン	146	96%
実施例15	2,4-ジクロロトルエン	408	86
実施例16	m-クロロフルオロベンゼン	781	91
実施例27	m-クロロアニソール	436	90
実施例28	m-ジクロロベンゼン	722	94
実施例29	1,2,4-トリクロロベンゼン	336	70
実施例20	1-クロロナフタレン	826	88

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 51/10		9450-4H		
63/04		9450-4H		
63/36		9450-4H		
67/08				
67/36				
69/78		9546-4H		
231/02				
233/65		9547-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			